

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-139908

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

G02B 1/11  
B32B 7/02  
G02B 1/10  
G02B 5/02

(21)Application number : 2001-342183

(71)Applicant : LINTEC CORP

(22)Date of filing : 07.11.2001

(72)Inventor : SHIYOJI SATORU  
ONOZAWA YUTAKA  
MARUOKA SHIGENOBU  
TAKESAKO YOSHITAKA

## (54) OPTICAL FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical film excellent in antireflection performance and scuffing resistance at a low production cost.

SOLUTION: The optical film is obtained by successively depositing (A) a hard coat layer having 2 to 20  $\mu\text{m}$  thickness and containing a metal oxide and a hardened material by heat or ionization radiation and (B) a low refractive index layer containing porous silica and a polysiloxane polymer and having 1.30 to 1.45 refractive index and 40 to 200 nm thickness on at least one surface of a base film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The film for optics characterized by carrying out the laminating of the low refractive-index layer with a thickness of 40–200nm which has a refractive index in one [ at least ] field of a base material film in the range of 1.30–1.45 including a rebound ace court layer with a thickness [ containing the (A) metallic oxide and the hardened material by heat or ionizing radiation ] of 2–20 micrometers, and (B) porosity silica and a polysiloxane system polymer one by one.

[Claim 2] (B) The film for optics according to claim 1 which is that whose porous silicas of a layer are specific gravity 1.7–1.9, refractive indexes 1.30–1.36, and the mean particle diameter of 30–80nm.

[Claim 3] (A) The film for optics according to claim 1 or 2 which is that in which the metallic oxide of a layer contains antimony dope tin oxide and/or antimonic acid zinc at least.

[Claim 4] (A) The film for optics according to claim 1, 2, or 3 whose rebound ace court layer of a layer is an anti glare nature rebound ace court layer.

[Claim 5] (B) The film for optics according to claim 1 to 4 whose low refractive-index layer of a layer is what has the antistatic engine performance.

[Claim 6] Furthermore, the film for optics according to claim 1 to 5 which comes to prepare (C) antifouling coat layer on the (B) layer.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the film for optics with the low manufacturing cost which has easy lamination, when the echo of the light of the front face of image display components, such as a plasma display (PDP), the Braun tube (CRT), and a liquid crystal display (LCD), is prevented effectively in a wide range wavelength region and it excels in abrasion-proof nature in more detail about the film for optics.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In the display of PDP, CRT, LCD, etc., light carries out incidence to a screen from the exterior, and it is becoming a still more important technical problem not to see a display image, to \*\*\*\* [ this light may reflect, ] it, and to solve the above-mentioned problem especially with enlargement of recent years and a flat-panel display. In order to solve such a problem, various acid-resisting treatment and anti-dazzle measures are taken to the display of former versatility. Using an acid-resisting film for various kinds of displays as one of them is performed. This acid-resisting film is conventionally produced by the approach of thin-film-izing the matter (MgF<sub>2</sub>) of a low refractive index on a base material film by the dry process methods, such as vacuum evaporation and sputtering, the approach of carrying out the laminating of the matter with a high refractive index [ITO (tin dope indium oxide), TiO<sub>2</sub>], etc., and the matter with a low refractive index (MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc.) by turns, etc. However, the acid-resisting film produced by such dry process method had the problem that it did not escape that a manufacturing cost costs dearly. Then, to produce an acid-resisting film by the wet process method, i.e., coating, in recent years is tried. However, in the acid-resisting film produced by this wet process method, the problem of being inferior to surface abrasion-proof nature arises compared with the acid-resisting film by the aforementioned dry process method.

#### [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation, it prevents effectively the echo of the light of the front face of image display components, such as PDP, CRT, and LCD, and is excellent in abrasion-proof nature, and is made for the purpose of moreover offering the film for optics with a low manufacturing cost.

#### [0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons are excellent in acid resistibility ability and abrasion-proof nature and repeating research wholeheartedly about a cheap acid-resisting film, on a base material film according to wet process. The laminating of the rebound ace court layer and low refractive-index layer which have specific description and thickness is carried out one by one. Further by the case When the acid-resisting film which prepared the antifouling coat layer prevents effectively the echo of the light in a wide range wavelength field, it excels also in abrasion-proof nature, and moreover, it came to complete this invention for lamination being easy, a manufacturing cost being low, and said object being suited based on a header and this knowledge. This invention to one [ at least ] field of (1) base-material film Namely, the (A) metallic oxide, A rebound ace court layer with a thickness [ containing the hardened material by heat or ionizing radiation ] of 2-20 micrometers, And the film for optics

characterized by carrying out the laminating of the low refractive-index layer with a thickness of 40–200nm which has a refractive index in the range of 1.30–1.45 one by one including (B) porosity silica and a polysiloxane system polymer, (2) The film for optics given in the 1st term which is that whose porous silicas of the (B) layer are specific gravity 1.7–1.9, refractive indexes 1.30–1.36, and the mean particle diameter of 30–80nm, (3) The 1st term which is that in which the metallic oxide of the (A) layer contains antimony dope tin oxide and/or antimonate acid zinc at least, or the film for optics given in the 2nd term, (4) The 1st term whose rebound ace court layer of the (A) layer is an anti glare nature rebound ace court layer, The film for optics given in either the 1st term whose low refractive-index layer of the 2nd term or the film for optics given in the 3rd term, and the (5) and (B) layer is what has the antistatic engine performance thru/or the 4th term, (6) -- either the 1st term which comes to prepare (C) antifouling coat layer on the (B) layer thru/or the 5th term are further provided with the film for optics of a publication.

[ and ]

[0005]

[Embodiment of the Invention] The film for optics of this invention is an acid-resisting film which has the structure where the laminating of (A) rebound ace court layer and the (B) low refractive-index layer was carried out one by one [ at least ] field of a base material film by the wet process method, and (C) antifouling coat layer was further prepared in it by the request on (\*\* B) low refractive-index layer by it. There is especially no limit about the base material film in the film for optics of this invention, and conventionally, it can choose suitably from plastic films well-known as a base material of the acid-resisting film for optics, and can use. As such a plastic film, for example Polyethylene terephthalate, Polyester film, such as polybutylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, A polyethylene film, a polypropylene film, cellophane, a diacetyl cellulose film, A triacetyl cellulose film, an acetyl-cellulose butyrate film, A polyvinyl chloride film, a polyvinylidene chloride film, a polyvinyl alcohol film, An ethylene-vinylacetate copolymer film, a polystyrene film, a polycarbonate film, The poly methyl pentene film, a polysulfone film, a polyether ether ketone film, A polyether sulphone film, a polyether imide film, a polyimide film, a fluororesin film, a polyamide film, an acrylic resin film, etc. can be mentioned. What is necessary is to be transparency and translucent any, and to be colored, and for a non-colored thing to be sufficient as these base material films, and just to choose them suitably according to an application. For example, when using as an object for protection of a liquid crystal display object, a transparent and colorless film is suitable. Although especially a limit does not have the thickness of these base material films and it is selected suitably, 15–250 micrometers is usually the range of 30–200 micrometers preferably. Moreover, this base material film is the object which raises adhesion with the layer prepared in that front face, and can perform surface treatment to one side or both sides by the oxidation style, an irregularity-ized method, etc. a request. As the above-mentioned oxidation style, corona discharge treatment, chromate treatment (wet), flame treatment, hot blast processing, ozone, UV irradiation processing, etc. are mentioned, for example, and the sandblasting method, a solvent approach, etc. are mentioned as an irregularity-ized method, for example. Although these surface treatment methods are suitably chosen according to the class of base material film, generally a corona discharge approach is preferably used from fields, such as effectiveness and operability. Moreover, what performed priming can be used for one side or both sides.

[0006] In the film for optics of this invention, the rebound ace court layer which contains the (A) metallic oxide and the hardened material by heat or ionizing radiation first is prepared in one [ at least ] field of said base material film. While it is desirable that this rebound ace court layer has anti glare nature, therefore it gives anti glare nature as said metallic oxide, what it is prepared [ what ] on this (A) layer and raises adhesion with the low refractive-index layer which is the (B) layer is used suitably. Although there is especially no limit, the particle of antimony dope tin oxide and/or antimonate acid zinc is [ that what is necessary is just what has the above-mentioned engine performance as such a metallic oxide ] desirable especially. The mean particle diameter of these particles is usually about 1–60nm. It sets to this invention, and while the particle of the aforementioned antimony dope tin oxide or antimonate acid zinc is included as a metallic oxide, the metallic-oxide particle which gives other anti glare nature as occasion

demands can be included in the rebound ace court layer of the (A) layer concerned. Although known as a metallic oxide for giving anti glare nature conventionally as a metallic-oxide particle which gives other anti glare nature, from inside, the thing of arbitration can be chosen suitably and can be used. As such a metallic oxide, it is an aggregate with the amine compound of a silica particle with a mean particle diameter of about 0.5-10 micrometers and a colloid silica particle, and that whose mean particle diameter is about 0.5-10 micrometers can be mentioned, for example. Although the amount of the metallic oxide in this rebound ace court layer is suitably selected in consideration of the anti glare nature of the film for optics obtained, acid resistibility, abrasion-proof nature, etc., it is usually chosen in the range of weight one to 4 times to the hardened material by heat or ionizing radiation.

[0007] The rebound ace court layer of the (A) layer concerned can mention preferably what uses as a principal component the silicon compound which has siloxane association, for example, an inorganic silica system compound, (the Pori silicic acid is also included), and a polyorganosiloxane system compound as a hardened material by the above-mentioned heat including the aforementioned metallic oxide, and the hardened material by heat or the hardened material by ionizing radiation. Conventionally, by well-known various approaches, this inorganic silica system compound, polyorganosiloxane system compounds, or such mixture can prepare the charge of rebound ace court formation lumber, and can obtain it by carrying out heat hardening of this. As the preparation approach of this charge of rebound ace court formation lumber, it is a general formula [1], for example.

$R_1^n Si(OR_2)_4 - n$  -- [1]

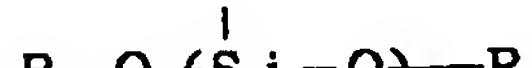
$R_1$  in [type is an un-hydrolyzing nature machine, an alkyl group, permutation alkyl groups (substituent: a halogen atom, an epoxy group, (meth)acryloyloxy radical, etc.), an alkenyl radical, an aryl group or an aralkyl radical, and  $R_2$  are low-grade alkyl groups, and  $n$  is the integer of 0, or 1-3. When there are two or more  $R_1$  and  $OR_2$ , respectively, even if two or more  $R_1$  is the same, you may differ, and even if two or more  $OR_2$  is the same, it may differ. ] It comes out, and in the alkoxy silane compound expressed, using organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid and a sulfuric acid, oxalic acid, and an acetic acid, full hydrolysis is carried out and a part or the approach of carrying out a polycondensation is used preferably. In this case, if  $n$  carries out full hydrolysis of the compound, i.e., tetra-alkoxy silane, of 0, the charge of rebound ace court formation lumber of an inorganic silica system will be obtained, and if partial hydrolysis is carried out, the charge of polyorganosiloxane system rebound ace court formation lumber or the charge of mixed stock rebound ace court formation lumber of an inorganic silica system and a polyorganosiloxane system will be obtained. On the other hand, since  $n$  has an un-hydrolyzing nature machine with the compound of 1-3, the charge of polyorganosiloxane system rebound ace court formation lumber is obtained by the part or full hydrolysis. Under the present circumstances, in order to hydrolyze to homogeneity, a suitable organic solvent may be used.

[0008] As an example of an alkoxy silane compound expressed with said general formula [1] A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra--n-propoxysilane, Tetra-isopropoxysilane, tetra--n-butoxysilane, tetrapod iso butoxysilane, Tetra--sec-butoxysilane, tetra--tert-butoxysilane, Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, A methyl triisopropoxy silane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Propyl triethoxysilane, butyltrimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, gamma-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyloxypropyl trimethoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, divinyl dimethoxysilane, divinyl diethoxysilane, TORIBI nil methoxysilane, a TORIBI nil ethoxy silane, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used combining two or more sorts. Moreover, if required in this case, suitable amount addition of an aluminium compound, for example, an aluminum chloride, the thoria RUKOKI sial minium, etc. can be carried out. Furthermore, a meta-sodium silicate, an orthochromatic sodium silicate, or water glass (sodium-silicate mixture) can be used for the silicon compound of a raw material, metallic compounds, such as acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, or a magnesium chloride, and a calcium sulfate, can be made to be able to act as an option, and the approach of carrying out hydrolysis processing can

be used. Although it is easy to carry out the polymerization of this thing by this hydrolysis processing although the silicic acid of isolation generates, and it changes with classes of raw material, it is the mixture of the thing of the shape of the shape of a chain, annular, and a mesh. The Pori silicic acid obtained from water glass is a general formula [2].

[Formula 1]

OR



OR

... [2]

m in [type shows polymerization degree and R is metals, such as hydrogen, silicon or magnesium, and aluminum. ] the thing of the chain structure come out of and expressed -- a subject -- \*\* [0009] Thus, the perfect charge of inorganic silica system rebound ace court formation lumber is obtained. In addition, silica gel ( $SiO_2-nH_2O$ ) can also be used as a charge of inorganic silica system rebound ace court formation lumber. The rebound ace court layer containing a metallic oxide and the hardened material by heat The coating liquid containing the charge of rebound ace court formation lumber which are the aforementioned metallic-oxide particle and the above, and was made and obtained is prepared. A well-known approach, for example, the bar coat method, the knife coat method, the roll coat method, Using the blade coat method, the die coat method, the gravure coat method, etc., coating can be carried out to one [ at least ] field of a base material film, and it can form by heating to the temperature of about 80–150 degrees C, and stiffening it. On the other hand, the rebound ace court layer containing a metallic oxide and the hardened material by ionizing radiation coats one [ at least ] field of a base material film with, for example, an ionizing-radiation hardenability compound, the aforementioned metallic-oxide particle, and the coating liquid for rebound ace court stratification that contains a photopolymerization initiator etc. by request, makes a paint film form, irradiates ionizing radiation, and can be formed by stiffening this paint film. As the aforementioned ionizing-radiation hardenability compound, a photopolymerization nature prepolymer and/or a photopolymerization nature monomer can be mentioned, for example. There are a radical polymerization mold and a cationic polymerization mold in the above-mentioned photopolymerization nature prepolymer, and a polyester acrylate system, an epoxy acrylate system, an urethane acrylate system, a polyol acrylate system, etc. are mentioned to it as a photopolymerization nature prepolymer of a radical polymerization mold, for example. Here, it can obtain esterifying the hydroxyl group of the polyester oligomer which has a hydroxyl group as a polyester acrylate system prepolymer in the both ends obtained by the condensation of a multiple-valued carboxylic acid and polyhydric alcohol, for example with an acrylic acid (meta), or by esterifying the hydroxyl group of the end of the oligomer which adds alkylene oxide to a multiple-valued carboxylic acid, and is obtained with an acrylic acid (meta). An epoxy acrylate system prepolymer can be comparatively obtained by reacting and esterifying an acrylic acid (meta) to the oxirane ring of the bisphenol mold epoxy resin of low molecular weight, or a novolak mold epoxy resin, for example. An urethane acrylate system prepolymer can be obtained by esterifying the polyurethane oligomer obtained by the reaction of for example, polyether polyol, polyester polyol, and the poly isocyanate with an acrylic acid (meta). Furthermore, a polyol acrylate system prepolymer can be obtained by esterifying the hydroxyl group of polyether polyol with an acrylic acid (meta). One sort of these photopolymerization nature prepolymers may be used, and they may be used combining two or more sorts. [0010] On the other hand, as a photopolymerization nature prepolymer of a cationic polymerization mold, epoxy system resin is usually used. As this epoxy system resin, the compound oxidized and obtained with the peroxide etc. by epichlorohydrin etc. in the compound and straight chain-like olefin compound which carried out epoxidation, or the annular olefin compound is mentioned, for example to polyhydric phenols, such as bisphenol resin and novolak resin. As a photopolymerization nature monomer, for example Moreover, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, neopentyl glycol horse mackerel PETOJI (meta) acrylate, Hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, JISHIKUROPENTANIRUJI

(meta) acrylate, caprolactone denaturation JISHIKUROPENTENIRUJI (meta) acrylate, Ethylene oxide denaturation phosphoric-acid di(meth)acrylate, arylation cyclo HEKISHIRUJI (meta) acrylate, Iso SHIANURETOJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, JIPENTAERISURITORUTORI (meta) acrylate, propionic-acid denaturation JIPENTAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, propylene oxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Tris (acryloxyethyl) isocyanurate, propionic-acid denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Polyfunctional acrylate, such as dipentaerythritol hexa (meta) acrylate and caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, is mentioned. One sort of these photopolymerization nature monomers may be used, and they may be used combining two or more sorts, and may use together with said photopolymerization nature prepolymer. On the other hand as a photopolymerization initiator used by request As opposed to the photopolymerization nature prepolymer and photopolymerization nature monomer of a radical polymerization mold For example, a benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin iso-propyl ether, benzoin-n-butyl ether, Benzoin isobutyl ether, an acetophenone, a dimethylamino acetophenone, A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 2, and 2-diethoxy-2-phenyl acetophenone, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON, 4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl -2 (hydroxy-2-pro pull) ketone, A benzophenone, p-phenylbenzo phenon, 4, and 4'-diethylamino benzophenone, a dichloro benzophenone, 2-methyl anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, 2-tertiary-butyl anthraquinone, 2-aminoanthraquinone, 2-MECHIRUCHI An oxane ton, 2-ethyl thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2, 4-dimethyl thioxan ton, 2, 4-diethyl thioxan ton, benzyl dimethyl ketal, acetophenone dimethyl ketal, p-dimethylamine benzoate, etc. are mentioned. Moreover, as a photopolymerization initiator to the photopolymerization nature prepolymer of a cationic polymerization mold, the compound which consists of ONIUMU, such as aromatic series sulfonium ion, aromatic series oxo-sulfonium ion, and aromatic series iodonium ion, and anions, such as tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, and hexafluoroarsenate, for example is mentioned. One sort of these may be used, and you may use combining two or more sorts, and the loadings are usually chosen in the range of 0.2 - 10 weight section to said photopolymerization nature prepolymer and/or the photopolymerization nature monomer 100 weight section.

[0011] This coating liquid for rebound ace court stratification used in this invention can be prepared if needed the aforementioned photopolymerization initiator used by the aforementioned ionizing-radiation hardenability compound, a metallic-oxide particle, and request into a suitable solvent, and by adding various additives, for example, an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a leveling agent, a defoaming agent, etc. at a predetermined rate, respectively, and dissolving or distributing them further. Under the present circumstances, as a solvent to be used, Cellosolve Solvents, such as ester, such as ketones, such as alcohol, such as halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, and a cyclohexane, toluene, and a xylene, a methylene chloride, and an ethylene chloride, a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, 2-pantanone, and an isophorone, ethyl acetate, and butyl acetate, and ethylcellosolve, etc. are mentioned, for example. Thus, that what is necessary is just the concentration and viscosity which can be coated as the concentration of the prepared coating liquid, and viscosity, it is not restricted but can select suitably according to a situation especially. Next, a rebound ace court layer is formed by using a well-known approach, for example, the bar coat method, the knife coat method, the roll coat method, the blade coat method, the die coat method, the gravure coat method, etc. for one [ at least ] field of a base material film, coating it with the above-mentioned coating liquid conventionally, making a paint film form, irradiating ionizing radiation at this and stiffening this paint film after desiccation. As ionizing radiation, ultraviolet rays, an electron ray, etc. are mentioned, for example. The above-mentioned ultraviolet rays are acquired with a high-pressure mercury lamp, a HYUJON H lamp, a xenon lamp, etc. On the other hand, an electron ray is obtained by an electron ray accelerator etc. Especially in this ionizing radiation, ultraviolet rays are suitable. In addition, the hardening film can be obtained, without adding a

polymerization initiator, when using an electron ray. In this invention, the range of the thickness of (A) rebound ace court layer is 2–20 micrometers. When there is a possibility that the abrasion-proof nature of the film for optics with which this thickness is obtained by less than 2 micrometers may not fully be demonstrated and it exceeds 20 micrometers, a crack may occur in a rebound ace court layer. The range of the thickness with this desirable rebound ace court layer is 3–15 micrometers, and the range of 5–10 micrometers is especially suitable for it. the film for optics of this invention -- setting -- the refractive index of this (A) rebound ace court layer -- usually -- 1.50–1.75 -- it is the range of 1.60–1.70 preferably. In the film for optics of this invention, (B) low refractive-index layer is formed on said rebound ace court layer. This low refractive-index layer has a refractive index in the range of 1.30–1.45 including a porous silica and a polysiloxane system polymer, and is range whose thickness is 40–200nm. If this refractive index and thickness deviate from the above-mentioned range, the film for optics which is excellent in acid resistibility ability and abrasion-proof nature will be hard to be obtained. The porous silica particle to which 1.7–1.9, and a refractive index have specific gravity in the range 1.30–1.36, and whose mean particle diameter are 30–80nm as a porous silica contained in this (B) layer is used preferably. As an amount of the above-mentioned porous silica particle in the (B) layer concerned, that the refractive index of the (B) layer should just be said within the limits, although there is especially no limit, it is usually chosen out of points, such as membrane formation nature and abrasion-proof nature, in the range of 1 – 2 double weight to a polysiloxane system polymer.

[0012] On the other hand as a polysiloxane system polymer contained in the (B) layer concerned For example, the inorganic silica system compound shown in explanation of the hardened material by the heat in the rebound ace court layer of the above-mentioned (A) layer, A desired polysiloxane system polymer can be obtained by heat-treating the same thing as the charge of rebound ace court formation lumber which could mention the same thing as polyorganosiloxane system compounds or such mixture, therefore was illustrated by the above-mentioned. In this invention, (B) low refractive-index layer containing a porosity silica and a polysiloxane system polymer The coating liquid containing a porosity silica particle and the same thing as the above-mentioned charge of rebound ace court formation lumber is prepared. A conventionally well-known approach, for example, the bar coat method, the knife coat method, the roll coat method, It can form by coating on (A) rebound ace court layer, making a paint film form using the blade coat method, the die coat method, the gravure coat method, etc., and heat-treating at the temperature of about 80–150 degrees C. Thus, in the low refractive-index layer containing the formed porosity silica and a siloxane system polymer, a silanol group and when it has a hydrophilic radical in addition to this, the antistatic engine performance is given for this siloxane system polymer, dust etc. stops being able to adhere to the film for optics obtained easily, and it is desirable. In the film for optics of this invention, (C) antifouling coat layer can be prepared on the low refractive-index layer (aforementioned [ B ]) by request. This antifouling coat layer can be formed by coating conventionally the coating liquid which generally contains fluororesin on (B) low refractive-index layer using a well-known approach, for example, the bar coat method, the knife coat method, the roll coat method, the blade coat method, the die coat method, the gravure coat method, etc., making a paint film form, and carrying out desiccation processing. The range of 1–10nm of thickness of this antifouling coat layer is usually 3–8nm preferably. While surface slipping nature becomes good, it dirt-comes to be hard of the film for optics obtained by preparing this antifouling coat layer. When the rebound ace court layer is prepared in one field of a base material film, the binder layer for making adherends, such as a liquid crystal display object, stick on the field of an opposite hand can be made to form with this rebound ace court layer in the film for optics of this invention. As a binder which constitutes this binder layer, the thing for optical applications, for example, an acrylic binder, an urethane system binder, and a silicone system binder are used preferably. The range of 5–100 micrometers of thickness of this binder layer is usually 10–60 micrometers preferably. Furthermore, an exfoliation film can be prepared on this binder layer. As this exfoliation film, what made removers, such as silicone resin, with \*\* paper and various plastic films, such as glassine, coat paper, and a laminated paper, is mentioned, for example. Although there is especially no limit about the thickness of this

exfoliation film, it is usually about 20–150 micrometers.

[0013]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the physical properties of the film for optics obtained in each example were measured according to the approach shown below.

(1) The reflection factor of light with a wavelength of 400–800nm was measured with the bottom product reflection factor spectrophotometer ["UV-3101PC" By Shimadzu], and the reflection factor in wavelength with the lowest reflection factor was made into the bottom product reflection factor.

(2) With the wavelength of 500nm, and the reflection factor spectrophotometer ["UV-3101PC" By Shimadzu] in 700nm, the wavelength of 500nm and the reflection factor in 700nm were measured.

(3) —proof — using abrasion nature steel wool #0000, visual observation of the low refractive-index layer front face was carried out after 5 round-trip \*\*\*\*\* by 2 the 9.8x10 to 3 N/mm load, and the following criterion estimated.

O : -- x: to which a blemish is not attached -- (4) anti glare engine performance (60-degree glossiness) in which a blemish is attached

The gloss meter by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. was used, and 60-degree glossiness was measured based on JIS K 7105.

(5) Antifouling property ability (contact angle of water)

The pure water of 10microl was dropped on the antifouling coat layer front face at the bottom of 23 degrees C and the environment of 50% of relative humidity, and the contact angle of the water of 1 minute after was measured using the contact angle meter [the product "CA-X type" made from Consonance Interface Science].

(6) The film for antistatic engine-performance optics was indoors left for one month, the existence of adhesion of dust was observed, and the following criterion estimated.

O : -- adhesion-less x: of dust -- those of dust with adhesion [0014] As an example 1(1) base-material film, polyethylene terephthalate (PET) film [Toyobo Co., Ltd. make with a thickness of 188 micrometers, To the easily-adhesive coat side of trade name "A4100"], the ultraviolet curing mold acrylic rebound ace court agent [product [ made from JIEI S R ], trade name "DESORAITO KZ7224", and 46 % of the weight of solid content concentration] 100 weight section, The product made from dispersion-liquid [Ishihara Techno of antimony dope tin oxide (mean particle diameter of about 100nm), The liquid which mixed a trade name "SN-100P (MEK)" and the 30 % of the weight]390 weight section of solid content concentration After having applied in my YABA No.12 so that the thickness after full hardening might be set to 5 micrometers, and drying for 1 minute at 80 degrees C, irradiate this, it was made to harden ultraviolet rays by quantity of light 200 mJ/cm<sup>2</sup>, and the rebound ace court layer of a refractive index 1.65 was formed.

(2) The siloxane system antistatic-agent [made in [ COL Coat ], trade name "COL coat P", and 2 % of the weight of solid content concentration] 100 weight section, the solvent dispersion-liquid [catalyst of a porous silica (specific gravity 1.8–1.9, refractive indexes 1.34–1.36, mean particle diameter of about 50nm) -- formation -- the product made from Industry -- A trade name "the ELCOM P-special article 3" and the 10 % of the weight]30 weight section of solid content concentration were mixed, it diluted with isobutyl alcohol so that the whole solid content concentration might become 2% of the weight further, and the coat agent was prepared.

Subsequently, on the rebound ace court layer formed at the process of the above (1), it applied so that the thickness after heat-treatment might be set to 130nm by my YABA No.6, and it heat-treated for 2 minutes at 130 degrees C, and the low refractive-index layer of the refractive index 1.40 containing a porous silica and a siloxane system polymer was formed. Thus, the physical properties of the obtained film for optics are shown in the 1st table. This film for optics had [ both ] the low reflection factor of 500nm and 700nm, and excelling in acid resistibility ability in a wide range wavelength region was checked.

In the process of example 2 example 1 (1), except having changed preparation of a rebound ace court agent as follows, the same actuation as an example 1 was performed, and the film for

optics was produced. The refractive index of a rebound-ace-court layer: The physical properties of the film for 1.56 optics are shown in the 1st table.

[0015] < -- a rebound ace court -- an agent -- preparation -- > -- ultraviolet curing -- a mold -- polyester -- acrylate -- a system -- resin -- [ -- Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. -- Co., Ltd. -- make -- a trade name -- " -- Seika -- a beam -- EXF - 01 -- L -- ( -- NS -- ) -- " -- solid content -- concentration -- 100 -- % -- " -- 100 -- weight -- the section -- antimonic acid -- zinc -- dispersion liquid -- " -- Nissan Chemical Industries -- Co., Ltd. -- make -- a trade name -- " -- a cel -- NAKKUSU -- CX-Z -- 610 -- M-FA -- " -- solid content -- concentration -- 60 -- % of the weight -- " -- 170 -- weight -- the section -- mixing -- further -- the whole -- solid content -- concentration -- 30 -- % of the weight -- becoming -- as -- isobutanol -- diluting -- a rebound ace court agent -- having prepared .

In the process of example 3 example 1 (1), except having changed preparation of a rebound ace court agent as follows, the same actuation as an example 1 was performed, and the film for optics was produced. The refractive index of a rebound-ace-court layer: The physical properties of the film for 1.60 optics are shown in the 1st table.

<Preparation of a rebound ace court agent> Ultraviolet curing mold polyester acrylate system resin [Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd. make, a trade name -- " -- Seika -- a beam -- EXF - 01 -- L -- ( -- NS -- ) -- " -- solid content -- concentration -- 100 -- % -- ] -- 100 -- weight -- the section -- Silica gel content ultraviolet curing mold acrylic resin

[Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd. make, a trade name -- " -- Seika -- a beam -- EXF - 01 -- L -- ( -- BS -- ) -- " -- solid content -- concentration -- 100 -- % -- ] -- 33 -- weight -- the section -- adding -- Furthermore, the dispersion liquid of antimony dope tin oxide "the product made from Ishihara Techno and trade name "SN-100P (MEK)", The 30 % of the weight]1100 weight section of solid content concentration was mixed, and the rebound ace court agent was prepared so that the whole solid content concentration might become 30% of the weight by methyl isobutyl ketone as a dilution solvent.

On the low refractive-index layer formed at the process of example 4 example 1 (2), further Fluororesin [Daikin Industries, LTD. make, Trade name "OPUTSURU DSX" and 20 % of the weight [ of solid content concentration ]] Exclusive diluent [Daikin Industries, LTD. make, The film for optics was produced like the example 1 except having applied, having carried out desiccation processing of the antifouling coating agent diluted and prepared to 0.12 % of the weight of concentration by trade name "Demnum solvent"] so that desiccation thickness might be set to about 5nm by my YABA No.4, and having formed the antifouling coat layer. The physical properties of this film for optics are shown in the 1st table.

In the process of example 5 example 1 (1), except having changed preparation of a rebound ace court agent as follows, the same actuation as an example 1 was performed, and the film for optics was produced. The refractive index of a rebound-ace-court layer: The physical properties of the film for 1.63 optics are shown in the 1st table.

[0016] <Preparation of a rebound ace court agent> The heat-curing mold silicone system rebound ace court agent [product [ made from Japanese Duct SHAMU Lock ], trade name "SORUGADO NP-730-0.2X", and 25 % of the weight of solid content concentration] 100 weight section and the dispersion-liquid [product [ made from Ishihara Techno ], trade name "SN-100P (IBA)", and 30 % of the weight of solid content concentration] 233 weight section of antimony dope tin oxide were mixed, and the rebound ace court agent was prepared. In addition, formation of a rebound ace court layer was performed by heat-treating for 3 minutes and making it harden at 130 degrees C.

The film for optics was produced like the example 1 except having not made the low refractive-index layer in the process of example of comparison 1 example 1 (2) form. The physical properties of this film for optics are shown in the 1st table.

As a coat agent in the process of example of comparison 2 example 1 (2), the independent activity (the refractive index of a coat layer: 1.46) of the siloxane system antistatic agent [made in COL Coat, a trade name "the COL coat P", and 2 % of the weight of solid content concentration] was carried out, and the film for optics was produced like the example 1 except having not used a porous silica. The physical properties of this film for optics are shown in the

## 1st table.

the process of example of comparison 3 example 1 (1) -- setting -- ultraviolet curing mold acrylic rebound ace court agent [ -- the product made from JIEI S R, and a trade name -- " -- the independent activity (the refractive index of a rebound-ace-court layer: 1.52) of DESORAITO K27224" and 46 % of the weight [ of solid content concentration ]] was carried out, and the film for optics was produced like the example 1 except having not used antimony dope tin oxide. The physical properties of this film for optics are shown in the 1st table.

a comparison -- an example -- four -- an example -- one -- ( -- two -- ) -- a process -- setting -- porosity -- a silica -- instead of -- usual -- a silica -- a sol (the specific gravity 2.1 of a silica particle, a refractive index 1.46, mean particle diameter of about 30nm) -- dispersion liquid -- [ -- a catalyst -- formation -- industry -- Co., Ltd. -- make -- a trade name -- " -- Oscar -- 1632 -- " -- solid content -- concentration -- 30 -- % of the weight -- ] -- ten -- weight -- the section -- an activity (the refractive index of a coat layer: 1.46) -- having carried out -- except -- an example 1 -- the same -- carrying out -- the film for optics -- having produced . The physical properties of this film for optics are shown in the 1st table.

[0017]

[A table 1]

第1表

		ボトム反射率(%) /波長(nm)	500 nm 反射率(%)	700 nm 反射率(%)	スチールウ ール硬度	アンチグレア性能 [60°光沢度]	防汚性能[水の 接触角](度)	帯電防止 性能
実 施 例	1	1.05/580	2.6	1.7	○	156	70	○
	2	1.20/600	2.8	1.8	○	—	—	○
	3	1.85/560	3.4	2.7	○	80	—	○
	4	0.95/600	2.5	1.5	○	—	118	○
	5	1.10/580	2.6	1.8	○	—	—	○
比 較 例	1	—	5.1	5.2	○	—	—	×
	2	2.20/590	3.9	3.5	○	—	—	○
	3	1.40/590	3.5	3.0	×	—	—	○
	4	2.25/580	3.6	3.4	○	—	—	○

[0018]

[Effect of the Invention] The film for optics of this invention has easy lamination, when it is produced by the wet process method and excelled in the acid resistibility ability and abrasion-proof nature to light of a wide range wavelength region, and its manufacturing cost is low, for example, it is suitably used as an acid-resisting film of image display components, such as PDP, CRT, and LCD.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-139908

(P2003-139908A)

(43)公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>8</sup> (参考)
G 02 B 1/11		B 32 B 7/02	1 0 3 2 H 0 4 2
B 32 B 7/02	1 0 3	C 02 B 5/02	B 2 K 0 0 9
G 02 B 1/10		1/10	A 4 F 1 0 0
5/02			Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2001-342183(P2001-342183)	(71)出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(22)出願日	平成13年11月7日 (2001.11.7)	(72)発明者	所司 哲 埼玉県越谷市袋山1459-1-405
		(72)発明者	小野澤 豊 埼玉県川越市的場2180-10
		(72)発明者	丸岡 重信 埼玉県さいたま市岸町5-10-5
		(74)代理人	100075351 弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学用フィルム

(57)【要約】

【課題】反射防止性能及び耐擦傷性に優れ、しかも製造コストの低い光学用フィルムを提供する。

【解決手段】基材フィルムの少なくとも一方の面に、(A)金属酸化物と、熱又は電離放射線による硬化物とを含む厚さ2~20μmのハードコート層、及び(B)多孔性シリカとポリシロキサン系ポリマーとを含み、屈折率が1.30~1.45の範囲にある厚さ40~200nmの低屈折率層を順次積層してなる光学用フィルムである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材フィルムの少なくとも一方の面に、(A)金属酸化物と、熱又は電離放射線による硬化物とを含む厚さ2~20μmのハードコート層、及び(B)多孔性シリカとポリシロキサン系ポリマーとを含み、屈折率が1.30~1.45の範囲にある厚さ40~200nmの低屈折率層を順次積層したことを特徴とする光学用フィルム。

【請求項2】(B)層の多孔性シリカが比重1.7~1.9、屈折率1.30~1.36及び平均粒径30~80nmのものである請求項1記載の光学用フィルム。

【請求項3】(A)層の金属酸化物が少なくともアンチモンドープ酸化錫及び/又はアンチモン酸亜鉛を含むものである請求項1又は2記載の光学用フィルム。

【請求項4】(A)層のハードコート層がアンチグレア性ハードコート層である請求項1、2又は3記載の光学用フィルム。

【請求項5】(B)層の低屈折率層が帯電防止性能を有するものである請求項1ないし4のいずれかに記載の光学用フィルム。

【請求項6】さらに、(B)層上に、(C)防汚コート層を設けてなる請求項1ないし5のいずれかに記載の光学用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学用フィルムに関し、さらに詳しくは、プラズマディスプレイ(PDP)、ブラウン管(CRT)、液晶ディスプレイ(LCD)などの画像表示素子の表面の光の反射を広範囲の波長域で効果的に防止し、かつ耐擦傷性に優れる上、簡単な層構成を有する製造コストの低い光学用フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】PDP、CRT、LCDなどのディスプレイにおいては、画面に外部から光が入射し、この光が反射して表示画像を見づらくすることがあり、特に近年、フラットパネルディスプレイの大型化に伴い、上記問題を解決することが、ますます重要な課題となってきている。このような問題を解決するために、これまで種々のディスプレイに対して、様々な反射防止処置や防眩処置がとられている。その一つとして反射防止フィルムを各種のディスプレイに使用することが行われている。この反射防止フィルムは、従来、蒸着やスパッタリングなどのドライプロセス法により、基材フィルム上に、低屈折率の物質(MgF<sub>2</sub>)を薄膜化する方法や、屈折率の高い物質[ITO(錫ドープ酸化インジウム)、TiO<sub>2</sub>など]と屈折率の低い物質(MgF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>など)を交互に積層する方法などで作製されている。しかしながら、このようなドライプロセス法で作製された反射防止フィルムは、製造コストが高くつくのを免れない

という問題があった。そこで、近年、ウエットプロセス法、すなわちコーティングにより反射防止フィルムを作製することが試みられている。しかしながら、このウエットプロセス法により作製された反射防止フィルムにおいては、前記のドライプロセス法による反射防止フィルムに比べて、表面の耐擦傷性に劣るという問題が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、PDP、CRT、LCDなどの画像表示素子の表面の光の反射を効果的に防止し、かつ耐擦傷性に優れ、しかも製造コストの低い光学用フィルムを提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、反射防止性能及び耐擦傷性に優れ、かつ安価な反射防止フィルムについて鋭意研究を重ねた結果、基材フィルム上に、ウエットプロセスにより、特定の性状と厚さを有するハードコート層及び低屈折率層を順次積層し、さらに場合により、防汚コート層を設けた反射防止フィルムが、広範囲の波長領域における光の反射を効果的に防止する上、耐擦傷性にも優れ、しかも層構成が簡単で、製造コストが低く、前記目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)基材フィルムの少なくとも一方の面に、(A)金属酸化物と、熱又は電離放射線による硬化物とを含む厚さ2~20μmのハードコート層、及び(B)多孔性シリカとポリシロキサン系ポリマーとを含み、屈折率が1.30~1.45の範囲にある厚さ40~200nmの低屈折率層を順次積層したことを特徴とする光学用フィルム、(2)(B)層の多孔性シリカが比重1.7~1.9、屈折率1.30~1.36及び平均粒径30~80nmのものである第1項記載の光学用フィルム、(3)(A)層の金属酸化物が少なくともアンチモンドープ酸化錫及び/又はアンチモン酸亜鉛を含むものである第1項又は第2項記載の光学用フィルム、(4)(A)層のハードコート層がアンチグレア性ハードコート層である第1項、第2項又は第3項記載の光学用フィルム、(5)(B)層の低屈折率層が帯電防止性能を有するものである第1項ないし第4項のいずれかに記載の光学用フィルム、及び(6)さらに、(B)層上に、(C)防汚コート層を設けてなる第1項ないし第5項のいずれかに記載の光学用フィルム、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の光学用フィルムは、ウエットプロセス法により、基材フィルムの少なくとも一方の面に、(A)ハードコート層及び(B)低屈折率層が順次積層され、さらに所望により該(B)低屈折率層上に(C)防汚コート層が設けられた構造を有する反射防

止フィルムである。本発明の光学用フィルムにおける基材フィルムについては特に制限はなく、従来光学用反射防止フィルムの基材として公知のプラスチックフィルムの中から適宜選択して用いることができる。このようなプラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ジアセチルセルロースフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、アセチルセルロースブチレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテリミドフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリアミドフィルム、アクリル樹脂フィルム等を挙げることができる。これらの基材フィルムは、透明、半透明のいずれであってもよく、また、着色されていてもよいし、無着色のものでもよく、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば液晶表示体の保護用として用いる場合には、無色透明のフィルムが好適である。これらの基材フィルムの厚さは特に制限はなく、適宜選定されるが、通常15～250μm、好ましくは30～200μmの範囲である。また、この基材フィルムは、その表面に設けられる層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。また、片面又は両面にプライマー処理を施したものも用いることができる。

【0006】本発明の光学用フィルムにおいては、前記基材フィルムの少なくとも一方の面に、まず（A）金属酸化物と、熱又は電離放射線による硬化物とを含むハードコート層が設けられる。このハードコート層はアンチグレア性を有することが好ましく、したがって、前記金属酸化物としては、アンチグレア性を付与すると共に、この（A）層の上に設けられ（B）層である低屈折率層との密着性を向上させるものが好適に用いられる。このような金属酸化物としては、上記性能を有するものであればよく、特に制限はないが、中でもアンチモンドープ酸化錫及び／又はアンチモン酸亜鉛の微粒子が好ましい。これらの微粒子の平均粒径は、通常1～60nm程度である。本発明においては、当該（A）層のハードコ

ート層には、金属酸化物として、前記のアンチモンドープ酸化錫やアンチモン酸亜鉛の微粒子を含むと共に、必要により他のアンチグレア性を付与する金属酸化物粒子を含むことができる。他のアンチグレア性を付与する金属酸化物粒子としては、従来アンチグレア性を付与するための金属酸化物として知られているものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような金属酸化物としては、例えば平均粒径0.5～10μm程度のシリカ粒子や、コロイド状シリカ粒子のアミン化合物による凝集物であって、平均粒径が0.5～10μm程度のものなどを挙げることができる。このハードコート層における金属酸化物の量は、得られる光学用フィルムのアンチグレア性、反射防止性、耐擦傷性などを考慮して適宜選定されるが、通常熱又は電離放射線による硬化物に対し、1～4倍重量の範囲で選ばれる。

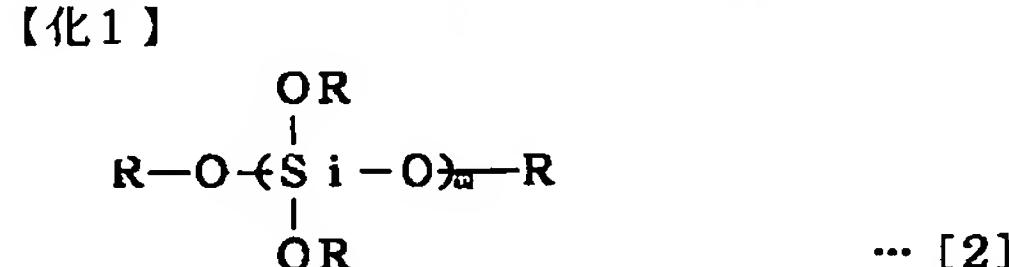
【0007】当該（A）層のハードコート層は、前記の金属酸化物と、熱による硬化物又は電離放射線による硬化物とを含むものであり、上記熱による硬化物としては、シロキサン結合を有するケイ素化合物、例えば無機シリカ系化合物（ポリケイ酸も含む）及び／又はポリオルガノシロキサン系化合物を主成分とするものを好ましく挙げができる。この無機シリカ系化合物、ポリオルガノシロキサン系化合物、あるいはこれらの混合物は、従来公知の様々な方法によって、ハードコート形成用材料を調製し、これを加熱硬化させることにより得ることができる。該ハードコート形成用材料の調製方法としては、例えば一般式【1】



〔式中のR<sup>1</sup>は非加水分解性基であって、アルキル基、置換アルキル基（置換基：ハロゲン原子、エポキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基など）、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基であり、nは0又は1～3の整数である。R<sup>1</sup>及びOR<sup>2</sup>がそれぞれ複数ある場合、複数のR<sup>1</sup>は同一でも異なっていてもよく、また複数のOR<sup>2</sup>は同一でも異なっていてもよい。〕で表されるアルコキシラン化合物を、塩酸や硫酸などの無機酸、シュウ酸や酢酸などの有機酸を用いて部分又は完全加水分解し、重縮合させる方法が好ましく用いられる。この場合、nが0の化合物、すなわちテトラアルコキシランを完全加水分解すれば無機シリカ系のハードコート形成用材料が得られるし、部分加水分解すれば、ポリオルガノシロキサン系ハードコート形成用材料又は無機シリカ系とポリオルガノシロキサン系との混合系ハードコート形成用材料が得られる。一方、nが1～3の化合物では、非加水分解性基を有するので、部分又は完全加水分解により、ポリオルガノシロキサン系ハードコート形成用材料が得られる。この際、加水分解を均一に行うために、適当な有機溶媒を用いてもよい。

【0008】前記一般式【1】で表されるアルコキシシ

ラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシランなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、この際、必要ならば、アルミニウム化合物、例えば塩化アルミニウムやトリアルコキシリミニウムなどを適量添加することができる。さらに、別の方法として、原料のケイ素化合物にメタケイ酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム又は水ガラス(ケイ酸ナトリウム混合物)を用い、塩酸、硫酸、硝酸などの酸又は塩化マグネシウム、硫酸カルシウムなどの金属化合物を作用させ、加水分解処理する方法を用いることができる。この加水分解処理により、遊離のケイ酸が生成するが、このものは重合しやすく、原料の種類によって異なるが、鎖状、環状、網目状のものの混合物である。水ガラスから得られたポリケイ酸は、一般式〔2〕



〔式中のmは重合度を示し、Rは水素、ケイ素又はマグネシウムやアルミニウムなどの金属である。〕で表される鎖状構造のものが主体となる。

【0009】このようにして、完全な無機シリカ系ハードコート形成用材料が得られる。なお、無機シリカ系ハードコート形成用材料として、シリカゲル( $\text{SiO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )も使用することができる。金属酸化物と熱による硬化物とを含むハードコート層は、前記の金属酸化物粒子と前記のようにして得られたハードコート形成用材料とを含む塗工液を調製し、公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、基材フィルムの少なくとも一方の面に塗工し、80～150°C程度の温度に加熱して硬化させることにより

形成することができる。一方、金属酸化物と電離放射線による硬化物とを含むハードコート層は、例えば電離放射線硬化性化合物と、前記の金属酸化物粒子と、所望により光重合開始剤などを含むハードコート層形成用塗工液を、基材フィルムの少なくとも一方の面にコーティングして塗膜を形成させ、電離放射線を照射して、該塗膜を硬化させることにより、形成することができる。前記の電離放射線硬化性化合物としては、例えば光重合性プレポリマー及び/又は光重合性モノマーを挙げることができる。上記光重合性プレポリマーには、ラジカル重合型とカチオン重合型があり、ラジカル重合型の光重合性プレポリマーとしては、例えばポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリオールアクリレート系などが挙げられる。ここで、ポリエステルアクリレート系プレポリマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの総合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。エポキシアクリレート系プレポリマーは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ)アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。ウレタンアクリレート系プレポリマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。さらに、ポリオールアクリレート系プレポリマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。これらの光重合性プレポリマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0010】一方、カチオン重合型の光重合性プレポリマーとしては、エポキシ系樹脂が通常使用される。このエポキシ系樹脂としては、例えばビスフェノール樹脂やノボラック樹脂などの多価フェノール類にエピクロルヒドリンなどでエポキシ化した化合物、直鎖状オレフィン化合物や環状オレフィン化合物を過酸化物などで酸化して得られた化合物などが挙げられる。また、光重合性モノマーとしては、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシク

ロペンテニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリートルトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリートルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリートルトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリートルベンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリートルヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリートルヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能アクリレートが挙げられる。これらの光重合性モノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、前記光重合性プレポリマーと併用してもよい。一方、所望により用いられる光重合開始剤としては、ラジカル重合型の光重合性プレポリマーや光重合性モノマーに対しては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、p-ジメチルアミン安息香酸エステルなどが挙げられる。また、カチオン重合型の光重合性プレポリマーに対する光重合開始剤としては、例えば芳香族スルホニウムイオン、芳香族オキソスルホニウムイオン、芳香族ヨードニウムイオンなどのオニウムと、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネートなどの陰イオンとからなる化合物が挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、前記光重合性プレポリマー及び/又は光重合性モノマー100重量部に対し

て、通常0.2~10重量部の範囲で選ばれる。

【0011】本発明において用いられるこのハードコート層形成用塗工液は、必要に応じ、適当な溶剤中に、前記の電離放射線硬化性化合物と、金属酸化物粒子と、所望により用いられる前記の光重合開始剤、さらには各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤などを、それぞれ所定の割合で加え、溶解又は分散させることにより、調製することができる。この際用いる溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペントノン、イソホロノンなどのケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、エチルセロソルブなどのセロソルブ系溶剤などが挙げられる。このようにして調製された塗工液の濃度、粘度としては、コーティング可能な濃度、粘度であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。次に、基材フィルムの少なくとも一方の面に、上記塗工液を、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、コーティングして塗膜を形成させ、乾燥後、これに電離放射線を照射して該塗膜を硬化させることにより、ハードコート層が形成される。電離放射線としては、例えば紫外線や電子線などが挙げられる。上記紫外線は、高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ、キセノンランプなどで得られる。一方電子線は、電子線加速器などによって得られる。この電離放射線の中では、特に紫外線が好適である。なお、電子線を使用する場合は、重合開始剤を添加することなく、硬化膜を得ることができる。本発明においては、(A)ハードコート層の厚さは2~20μmの範囲である。この厚さが2μm未満では得られる光学用フィルムの耐擦傷性が十分に発揮されないおそれがあるし、また20μmを超えるとハードコート層にクラックが発生することがある。このハードコート層の好ましい厚さは3~15μmの範囲であり、特に5~10μmの範囲が好適である。本発明の光学用フィルムにおいては、この(A)ハードコート層の屈折率は、通常1.50~1.75、好ましくは1.60~1.70の範囲である。本発明の光学用フィルムにおいては、前記ハードコート層上に、(B)低屈折率層が形成される。この低屈折率層は、多孔性シリカとポリシロキサン系ポリマーとを含むものであって、屈折率が1.30~1.45の範囲にあり、かつ厚さが40~200nmの範囲である。該屈折率や厚さが上記範囲を逸脱すると反射防止性能及び耐擦傷性に優れる光学用フィルムが得られにくい。この(B)層に含まれる多孔性シリカとしては、比重が1.7~1.9、屈折率が1.

30～1.36及び平均粒径が30～80nmの範囲にある多孔性シリカ微粒子が好ましく用いられる。当該(B)層中の上記多孔性シリカ微粒子の量としては、(B)層の屈折率が前記範囲内であればよく、特に制限はないが、成膜性や耐擦傷性などの点から、通常ポリシリコキサン系ポリマーに対し、1～2倍重量の範囲で選ばれる。

【0012】一方、当該(B)層に含まれるポリシリコキサン系ポリマーとしては、例えば前述の(A)層のハードコート層における熱による硬化物の説明において示した無機シリカ系化合物、ポリオルガノシリコキサン系化合物、あるいはこれらの混合物と同じものを挙げることができ、したがって前述で例示したハードコート形成用材料と同じものを加熱処理することにより、所望のポリシリコキサン系ポリマーを得ることができる。本発明においては、多孔質シリカとポリシリコキサン系ポリマーとを含む(B)低屈折率層は、多孔質シリカ粒子と、前述のハードコート形成用材料と同じものを含む塗工液を調製し、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、(A)ハードコート層上にコーティングし、塗膜を形成させ、80～150°C程度の温度で加熱処理することにより、形成することができる。このようにして形成された多孔質シリカとシリコキサン系ポリマーを含む低屈折率層において、該シリコキサン系ポリマーが、シラノール基やその他親水性基を有する場合には、帯電防止性能が付与され、得られる光学用フィルムにはほこりなどが付着しにくくなり、好ましい。本発明の光学用フィルムにおいては、所望により、前記(B)低屈折率層上に(C)防汚コート層を設けることができる。この防汚コート層は、一般にフッ素系樹脂を含む塗工液を、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、(B)低屈折率層上にコーティングし、塗膜を形成させ、乾燥処理することにより、形成することができる。この防汚コート層の厚さは、通常1～10nm、好ましくは3～8nmの範囲である。該防汚コート層を設けることにより、得られる光学用フィルムは、表面の滑り性が良くなると共に、汚れにくくなる。本発明の光学用フィルムにおいては、基材フィルムの一方の面にハードコート層が設けられている場合、該ハードコート層とは反対側の面に、液晶表示体などの被着体に貼着させるための粘着剤層を形成させることができる。この粘着剤層を構成する粘着剤としては、光学用途用のもの、例えばアクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、シリコーン系粘着剤が好ましく用いられる。この粘着剤層の厚さは、通常5～100μm、好ましくは10～60μmの範囲である。さらに、この粘着剤層の上に、剥離フィルムを設けることができる。この剥離フィルムとしては、例え

ばグラシン紙、コート紙、ラミネート紙などの紙及び各種プラスチックフィルムに、シリコーン樹脂などの剥離剤を塗付したものなどが挙げられる。この剥離フィルムの厚さについては特に制限はないが、通常20～150μm程度である。

### 【0013】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例で得られた光学用フィルムの物性は、以下に示す方法に従って測定した。

#### (1) ボトム反射率

分光光度計〔(株)島津製作所製「UV-3101PC」〕により波長400～800nmの光の反射率を測定し、最も反射率が低い波長における反射率をボトム反射率とした。

#### (2) 波長500nm及び700nmにおける反射率

分光光度計〔(株)島津製作所製「UV-3101PC」〕により、波長500nm及び700nmにおける反射率を測定した。

#### (3) 耐擦傷性

スチールウール#0000を用い、低屈折率層表面を荷重 $9.8 \times 10^{-3}$ N/mm<sup>2</sup>で5往復擦った後に目視観察し、下記の判定基準で評価した。

○：傷が付かない

×：傷が付く

#### (4) アンチグレア性能(60°光沢度)

日本電色工業(株)製グロスマーターを使用し、JIS K 7105に準拠して60°光沢度を測定した。

#### (5) 防汚性能(水の接触角)

23°C、相対湿度50%の環境下において、防汚コート層表面に10μlの純水を滴下し、1分後の水の接触角を、接触角計〔協和界面科学(株)製「CA-X型」〕を用いて測定した。

#### (6) 帯電防止性能

光学用フィルムを室内に1ヶ月間放置し、ほこりの付着の有無を観察し、下記の判定基準で評価した。

○：ほこりの付着なし

×：ほこりの付着あり

### 【0014】実施例1

(1) 基材フィルムとして厚さ188μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム〔東洋紡績(株)製、商品名「A4100」〕の易接着コート面に、紫外線硬化型アクリル系ハードコート剤〔ジェイエスアール(株)製、商品名「デソライトKZ7224」、固体分濃度46重量%〕100重量部と、アンチモンドープ酸化錫(平均粒径約100nm)の分散液〔石原テクノ(株)製、商品名「SN-100P(MEK)」、固体分濃度30重量%〕390重量部を混合した液を、完全硬化後の厚さが5μmになるようにマイヤーバーノ.12にて塗布し、80°Cで1分間乾燥したのち、これに紫外線

を光量200mJ/cm<sup>2</sup>で照射して硬化させ、屈折率1.65のハードコート層を形成した。

(2) シロキサン系帯電防止剤 [コルコート(株)製、商品名「コルコートP」、固体分濃度2重量%] 100重量部と、多孔性シリカ (比重1.8~1.9、屈折率1.34~1.36、平均粒径約50nm) の溶剤分散液 [触媒化成工業(株)製、商品名「ELCOM P-特殊品3」、固体分濃度10重量%] 30重量部を混合し、さらに全体の固体分濃度が2重量%になるようにイソブチルアルコールで希釈して、コート剤を調製した。次いで、上記(1)の工程で形成されたハードコート層上に、マイヤーバーNo.6で加熱処理後の厚さが130nmになるように塗布し、130°Cで2分間加熱処理して、多孔性シリカとシロキサン系ポリマーを含む屈折率1.40の低屈折率層を形成した。このようにして得られた光学用フィルムの物性を第1表に示す。この光学用フィルムは、500nm及び700nmの反射率が共に低く、広範囲の波長域において反射防止性能に優れることが確認された。

#### 実施例2

実施例1(1)の工程において、ハードコート剤の調製を以下のように変えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、光学用フィルムを作製した。ハードコート層の屈折率: 1.56

光学用フィルムの物性を第1表に示す。

【0015】〈ハードコート剤の調製〉紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂 [大日精化工業(株)製、商品名「セイカビームEXF-01L(NS)」、固体分濃度100%] 100重量部と、アンチモンドープ酸化錫の分散液 [日産化学工業(株)製、商品名「セルナックスCX-Z610M-FA」、固体分濃度60重量%] 170重量部を混合し、さらに全体の固体分濃度が30重量%になるように、イソブタノールで希釈して、ハードコート剤を調製した。

#### 実施例3

実施例1(1)の工程において、ハードコート剤の調製を以下のように変えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、光学用フィルムを作製した。ハードコート層の屈折率: 1.60

光学用フィルムの物性を第1表に示す。

〈ハードコート剤の調製〉紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂 [大日精化工業(株)製、商品名「セイカビームEXF-01L(NS)」、固体分濃度100%] 100重量部に、シリカゲル含有紫外線硬化型アクリル系樹脂 [大日精化工業(株)製、商品名「セイカビームEXF-01L(BS)」、固体分濃度100%] 33重量部を加え、さらにアンチモンドープ酸化錫の分散液 [石原テクノ(株)製、商品名「SN-100P(MEK)」、固体分濃度30重量%] 1100重量部を混合し、希釈溶剤としてメチルイソブチルケトンで全体の固

形分濃度が30重量%になるようにハードコート剤を調製した。

#### 実施例4

実施例1(2)の工程で形成された低屈折率層上に、さらにフッ素系樹脂 [ダイキン工業(株)製、商品名「オプツールDSX」、固体分濃度20重量%] を専用希釈剤 [ダイキン工業(株)製、商品名「デムナムソルベント」] で濃度0.12重量%に希釈して調製した防汚コーティング剤を、マイヤーバーNo.4で乾燥厚さが約5nmになるように塗布し、乾燥処理して防汚コート層を形成した以外は、実施例1と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第1表に示す。

#### 実施例5

実施例1(1)の工程において、ハードコート剤の調製を以下のように変えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、光学用フィルムを作製した。ハードコート層の屈折率: 1.63

光学用フィルムの物性を第1表に示す。

【0016】〈ハードコート剤の調製〉熱硬化型シリコーン系ハードコート剤 [日本ダクトシャムロック(株)製、商品名「ソルガードNP-730-0.2X」、固体分濃度25重量%] 100重量部と、アンチモンドープ酸化錫の分散液 [石原テクノ(株)製、商品名「SN-100P(iba)」、固体分濃度30重量%] 233重量部を混合し、ハードコート剤を調製した。なお、ハードコート層の形成は、130°Cで3分間加熱処理し、硬化させることにより行った。

#### 比較例1

実施例1(2)の工程における低屈折率層を形成させなかったこと以外は、実施例1と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第1表に示す。

#### 比較例2

実施例1(2)の工程におけるコート剤として、シロキサン系帯電防止剤 [コルコート(株)製、商品名「コルコートP」、固体分濃度2重量%] を単独使用 (コート層の屈折率: 1.46) し、多孔性シリカを用いなかった以外は、実施例1と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第1表に示す。

#### 比較例3

実施例1(1)の工程において、紫外線硬化型アクリル系ハードコート剤 [ジェイエスアール(株)製、商品名「デソライトK27224」、固体分濃度46重量%] を単独使用 (ハードコート層の屈折率: 1.52) し、アンチモンドープ酸化錫を用いなかった以外は、実施例1と同様にして光学用フィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第1表に示す。

#### 比較例4

実施例1(2)の工程において、多孔性シリカの代わり

に、通常のシリカゾル（シリカ粒子の比重2.1、屈折率1.46、平均粒径約30nm）の分散液〔触媒化成工業（株）製、商品名「オスカル1632」、固形分濃度30重量%〕10重量部を使用（コート層の屈折率：1.46）した以外は、実施例1と同様にして光学用フ

ィルムを作製した。この光学用フィルムの物性を第1表に示す。

【0017】

【表1】

第1表

		ボトム反射率(%) ／波長(nm)	500nm 反射率(%)	700nm 反射率(%)	スチールウ ール硬度	アンチグレア性能 [60°光沢度]	防汚性能[水の 接触角](度)	帯電防止 性能
実 施 例	1	1.05/580	2.6	1.7	○	156	70	○
	2	1.20/600	2.8	1.8	○	-	-	○
	3	1.85/560	3.4	2.7	○	80	-	○
	4	0.95/600	2.5	1.5	○	-	118	○
	5	1.10/580	2.6	1.8	○	-	-	○
比 較 例	1	-	5.1	5.2	○	-	-	×
	2	2.20/590	3.9	3.5	○	-	-	○
	3	1.40/590	3.5	3.0	×	-	-	○
	4	2.25/580	3.6	3.4	○	-	-	○

【0018】

【発明の効果】本発明の光学用フィルムは、ウェットプロセス法により作製されたものであって、広範囲の波長域の光に対する反射防止性能及び耐擦傷性に優れる上、

簡単な層構成を有し、製造コストが低く、例えばPDP、CRT、LCDなどの画像表示素子の反射防止フィルムとして好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 竹迫 義孝  
埼玉県さいたま市辻5-2-6

F ターム(参考) 2H042 BA02 BA20  
2K009 AA04 AA15 BB13 BB14 BB24  
BB28 CC03 CC09 CC42 DD02  
DD06 DD08 EE00 EE03 EE05  
4F100 AA17B AA20C AA28B AA29B  
AA33B AK01A AK01B AK25  
AK42 AK52C AL05B AL05C  
AR00D BA03 BA04 BA07  
BA10A BA10C CA22H DJ10C  
GB41 JA13C JB13B JB14B  
JG03C JK12B JK16 JL06D  
JN06 JN18C